

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-045124

(43)Date of publication of application : 13.03.1984

(51)Int.Cl.

B29D 7/24  
// B29D 7/08

(21)Application number : 57-155158

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 08.09.1982

(72)Inventor : ASAKURA TOSHIYUKI  
KOBAYASHI HIROAKI  
ITO NOBUAKI

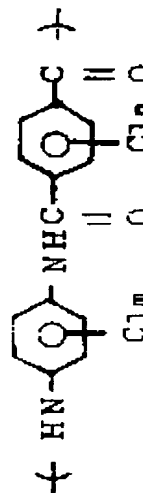
## (54) AROMATIC POLYAMIDE FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a good planar shape after compounding when an aromatic polyamide film is used while being compounded with other metal materials, etc. with the former as a base, by employing such aromatic polyamide which contains coupling units with the basic structure represented by a particular formula not less than 50mol%.

CONSTITUTION: The used film contains coupling units each represented by the formula (where m, n are integers of 0W4 and  $m+n \neq 0$ ) not less than 50mol%, has density of 1,400W1,490g/cc substantially only with polymers, and exhibits the product of a coefficient of thermal contraction and a coefficient of thermal expansion at least in one direction on the film plane in a range of  $1.0 \times 10^{-7}$ W  $1.0 \times 10^{-4}$ [(mm/mm/° C) × (%)].

The above basic structure can be formed by a low-temperature solution polymerizing method, interfacial polymeizing method, molten polymerizing method, solid phase polymerizing method, etc. using combination of, e.g., halide acid and diamine, diisocyanate and dicarbonic acid, etc. Polymerization is performed, for example, such that chloride acid and diamine are reacted by a low-temperature solution polymerizing method in an amide or uranine organic solvent. N-methyl pyrrolidine, dimethylacetoamide, etc. may be used as the organic solvent.



⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭59—45124

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 29 D 7/24  
// B 29 D 7/08

識別記号  
BCX

庁内整理番号  
6653—4F  
6653—4F

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月13日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

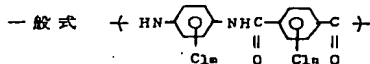
⑭ 芳香族ポリアミドフィルム

⑮ 特 願 昭57—155158  
⑯ 出 願 昭57(1982)9月8日  
⑰ 発 明 者 朝倉敏之  
大津市園山一丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内  
⑱ 発 明 者 小林弘明

大津市園山1丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内  
⑲ 発 明 者 伊藤伸明  
大津市園山1丁目1番1号東レ  
株式会社滋賀事業場内  
⑳ 出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2丁目  
2番地

明 細 書

1. 発明の名称 芳香族ポリアミドフィルム
2. 特許請求の範囲



(ここで m, n は 0 ~ 4 の整数であり、かつ m + n ≠ 0) で示される結合単位を 50 モル % 以上含み、かつ密度が実質的にポリマのみで 1.400 ~ 1.490 g/cm<sup>3</sup>、フィルム面内の少なくとも一方向の熱収縮率と熱膨張係数の積が  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  (mm/mm/°C) × (°C) の範囲内にある芳香族ポリアミドフィルム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱による寸法変化のバランスに優れた芳香族ポリアミドフィルムに関するものである。

従来、芳香族ポリアミドフィルムは、その耐熱性を活かし高温下に使用されたり、高温下に他の素材と複合して使用される用途が検討されてきた。しかし、芳香族ポリアミドを単層のフィルムとして使用する場合には熱的な寸法変化は可能な限り

小さくした方が平面性や形状の安定化には有利であるが、他の素材、例えば金属や異種のポリマ等の様に異なる熱的な寸法変化を有する素材と複合して使用する場合には高温下での使用や高温下での複合材料作製後にしわが入ったり、カールしたりするなど平面形状が悪いと言う欠点を有していた。熱的な寸法変化としては熱収縮と熱膨張があるが、従来はこれら特性の片方だけに注目して単層フィルムを得る知見しか知られていなかったが、本発明者らはこれら両特性のバランスを考慮に入れて複合材料用の基本フィルムを得る事を検討した。

本発明の目的は、芳香族ポリアミドフィルムを基体として他の素材、特に金属材料と複合して使用する際に複合後の平面形状が良好な複合材料を作製するための基体フィルムを提供せんとするものである。

熱膨張係数の積が  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  (mm/mm/°C) × (°C) の範囲内にある芳香族ポリアミドフィルムに関するものである。

## 特開昭59-45124 (2)

本発明に於ける芳香族ポリアミドとは基本構造として一般式  $\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}_n)-\text{NHC}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}_n)-\text{C}(=\text{O})-$  (ここで、

$m, n$  は 0 ~ 4 の整数でありかつ  $m + n \neq 0$ ) で示される結合単位を 50 モル % 以上含むものである。この単位が 50 モル % 未満であつた場合にはフィルム化した場合に膜が弱いフィルムしか得られず、熱膨張係数や熱収縮率も大きな値になり易く実用的価値の低いフィルムとなる。この基本構造は P 結合  $\alpha$  アミドであつて結合単位中の少なくとも一つのベンゼン環が塩素置換基を有するものであることが必要である。つまり塩素置換基を有する事により有機溶媒系へのポリマの溶解性の向上とフィルムにした時の吸湿率や吸湿膨張係数などの低下が未置換のものに比べ非常に優れている。

基本構造を作製する方法は従来公知の方法により、各々の単位に対応するジアミン、ジカルボン酸又はその誘導体から製造される。例えば酸ハライドとジアミン、ジイソシアネートとジカルボン酸等の組み合わせにより低温溶液重合法、界面重

合法、熔融重合法、固相重合法などが用いられる。さらに具体的にはテレフタル酸クロリド、2クロルテレフタル酸クロリド、2,6ジクロルテレフタル酸クロリドと2クロル p フェニレンジアミン、p フェニレンジアミン、2,5ジクロル p フェニレンジアミン、2メチル5クロル p フェニレンジアミン等との組み合わせや2クロル p フェニレンジイソシアネート、p フェニレンジイソシアネート、2,5ジクロル p フェニレンジイソシアネートとテレフタル酸、2クロルテレフタル酸、2,6ジクロルテレフタル酸との組合せ等である。

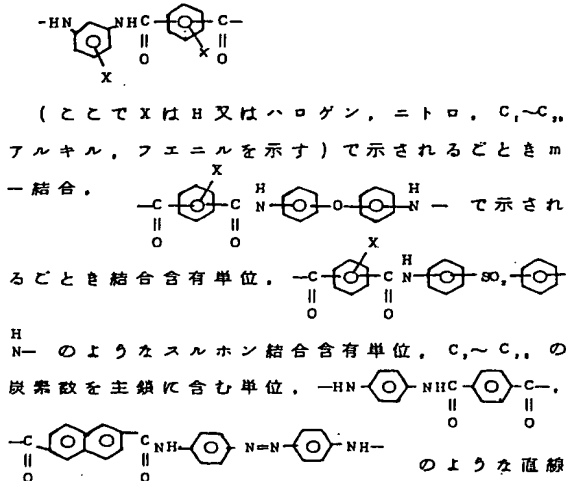
重合はアミド系や尿素系の有機溶媒中で酸クロリドとジアミンを低温溶液重合法により反応させる方法が好適であるが、この場合には重合後に系をポリマの貧溶媒により再沈殿させて回収後に再度有機溶媒中に溶解させて製膜用ドープとしたり、重合中に発生する塩化水素をアルカリ又はアルカリ土類の塩基やエポキシ化合物、有機アミンにより中和した後溶液状ドープとして製膜に供する事が出来る。該有機溶媒としては例えば N メチル

- 3 -

- 4 -

ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、N エチルピロリドン等である。

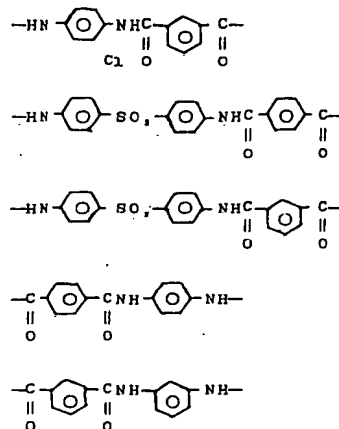
本発明のポリマの構成単位はそのくり返し単位の 50 モル % 未満であれば特に限定はされないがアミド結合を形成している単位が好ましい。これらアミド結合を形成する例としては



- 5 -

配位性の結合単位が挙げられる。またアミド以外の単位としては、その結合中に  $\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}-$  の尿素結

合、 のイミド結合、 $-\text{COO}-$  のエステル結合などの結合単位を含有していてもさしつかえない。この共重合単位としては次の様な構造がフィルムの特性を十分発揮する上でより好ましい。



- 6 -

フィルム製膜時の生産性、延伸性、厚物採取などに利点を出すためにフィルムの機械的な特性を少し犠牲にしても共重合単位を導入した方が好ましい場合もある。共重合体の組成はランダム型でもブロック型のような規則性共重合体であつても良い。また2種以上のポリマを混合して使用する事も出来る。

製膜に使用するドーブはアミド系の溶媒、例えばNメチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、Nエチルピロリドン等を溶媒として用いることが適当でありこれらの溶媒中にポリマを1~50重量%の濃度に含有しているものが好適に使用される。またこのドーブ中には中和の結果生成したアルカリ又はアルカリ土類金属のハロゲン化物<sup>と含有しているリソ</sup>、別途に添加されたこれらハロゲン化物を含有している方が溶解性や製膜の安定化を向上させるために好ましい。これらの効果を示すハロゲン化物としては塩化リチウム、臭化リチウム、塩化カルシウム、臭化カルシウムなどが好適に用いられる。

-7-

層のどちらでもかまわない。

流延されたドーブは支持体ごとあるいは乾燥された支持体から剥離された後で湿式工程に入るが、湿式は水系の媒体を用いるのが便利であり、水とアルコールやドーブに含まれる溶媒との混合物、無機塩を含有する水溶液、水のみ等であるが少なくとも水を30%以上含む溶中でのフィルムからの抽出や水溶液の噴霧が行ない得る。

湿式工程ではフィルムからの均一な抽出、ポリマの均一な凝固を行なわせないとフィルムの表面形状の悪化や物性の低下、欠陥現象などの不都合な問題が発生する。水系の媒体を使用し5~95%の範囲で湿式を行なう事が望ましい。溶媒や水系の抽出剤を含有した自己支持性のあるフィルムはそれらが可塑化効果を示し、200%以下の比較的低温での延伸が行ない得る。湿式の溶中あるいは浴外や剥離直後のフィルムはロール等を使用し延伸が可能であり最終フィルムの物性を調整するためにも延伸倍率、延伸速度、温度を調整する事ができるが、倍率としては0.8~3.0倍の範囲で

-9-

## 特開昭59-45124 (3)

また中和を完結させるためにアンモニア、エタノールアミン、ピリジン等の有機アミンや各種の安定剤等を含有せしめることができる。

製膜用ドーブの粘度としては、口金等を用いて流延する際の温度域で100~2万ポイズが適度であり、ポリマの対数粘度  $\eta_{inh}$  (硫酸100 mlにポリマ0.5 gを溶解し30℃で測定した値) が0.5~6.5の範囲にあることが望ましい。

本発明のフィルムの製膜は、ドーブ中に無機塩を含むのが一般的であるため湿式工程による抽出が行なわれる必要があるが、ドーブをガラス板や金属板又はドラムやベルト、他のフィルムやホイール等の支持体上へ流延し平滑な面形状に賦形した後、場合によつては一部溶媒を乾燥し湿式工程に移す方法が好ましい。支持体上で乾燥を行うためには溶媒の急激な蒸発による発泡を防止したり流延フィルム表面にスキン層を発生させ凹凸のはげしい表面を形成せしめない目的のため脱溶媒速度を少なくとも0.1 g/分・cm<sup>2</sup>以下にするのが良好である。また流延時のドーブの吐出は一層又は多

-8-

行なうのが好ましい。延伸時の応力はそのフィルムの破断応力以下であるが通常18 kg/mm<sup>2</sup>以下が適当である。

湿式工程を終えたフィルムは含有されている揮発物の除去とフィルム物性の向上のために200~500℃の温度で乾燥が行なわれる。この乾燥は加熱ロールへの接触又はテナ方式の乾燥などが使用され空気中や不活性雰囲気中(窒素中や真空中など)で行なわれるが乾燥中又は乾燥後に流延方向(MDと<sup>とそれに垂直方向(TDと称す)</sup>呼ぶ)のどちらか又は両方向に延伸されたり熱固定やリラックスが行なわれるが延伸倍率、リラックス率、熱固定条件はフィルムの特徴を決定する上で重要な因子である。

本発明のフィルムは熱による寸法変化特性としてフィルム面内の少なくとも一方向に対して、熱収縮率と熱膨張係数の積が  $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mm/mm/℃×%の範囲内にある必要がある。ここで熱収縮率とは、250℃の無荷重下の収縮率であり原寸法に対し%で表示するものであり、熱膨張係数とは80~150℃の温度範囲でのフィルム

-10-

の熱膨張を $\text{mm/mm/}^\circ$ の単位で表示するものである。

寸法変化特性が本発明の範囲外にあるフィルムは高温下の寸法安定性が悪い場合や種々の材料と複合した場合にカールが生じたり、しわが入る等の平面性の悪化やそれら材料の機能の低下等の問題が惹起してくる。

熱的な寸法変化はポリマの組成およびその製膜に際しての条件により変化し得る。ポリマー構成成分のうち、前記一般式で示される基本構成単位が多い程寸法変化は小さく、共重合組成が多い程大きくなり易いが本発明の組成であればもちろん本発明の寸法変化範囲内に調整可能なものである。特に基本構成単位が60~90モル%の範囲であることが上記の点から望ましい。

熱膨張係数と熱収縮率の二つの特性は各々独立ではなくお互いに相関を持ちながら変化し得る特性であり実用的な意味で一定の関係式が、ある一定の範囲内の値を持てば良い。フィルムの製膜条件との関係を見ると延伸倍率が高く熱固定温度は

-11-

$^\circ$ のフィルムと $22 \times 10^{-5} \text{ mm/mm/}^\circ$ の銅箔を200 $^\circ$ 程度で薄い接着層を介して積層した後に室温まで冷却するとバイメタル効果により銅を内側に曲げてカールしてしまうが、このフィルムが高温域で大きな熱収縮率を持つていれば再度積層温度より高温に再加熱してフィルムを収縮させ室温付近で平面性の良好な積層物を製造する事ができる。この様な用途に使用する場合、熱収縮率又は熱膨張係数の片方又は両方が大きくなり過ぎると良好な平面性を達成するコントロール範囲外となり好ましくない。

なお本発明は上記のごとき組成、密度、寸法変化特性を特徴とするものであるが、このフィルムの表面粗さを小さくする事によつて更に優れたフィルムとする事ができる。つまり中心線平均粗さ( $R_a$ で示す)として0.01 $\mu$ 以下および最大粗さ( $R_t$ で示す)として0.1 $\mu$ 以下の値である事が好ましいが、この様な平滑面を形成させるためには原料の濾過、防塵や添加剤の微分散化に留意する事はもちろんであるが、フィルム製膜時の過度な

-13-

#### 特開昭59-45124 (4)

低い熱収縮率は大きい、本質的な熱膨張係数は小さくなる。寸法変化に対して重要な寄与を行なう製膜条件中の延伸と熱固定については、延伸倍率として面倍率で流延直後と比較して0.85~4.8倍の範囲であるが延伸時の応力はその温度で少なくとも0.1 $\text{kg/mm}^2$ 以上の緊張下に行なうのが好ましい。またフィルムの寸法変化はポリマ鎖の緊張および緩和程度と結晶化度により支配されるが特に緩和と結晶化に関連する後工程後の乾燥と熱固定は、200~500 $^\circ$ 、好ましくは230~450 $^\circ$ の範囲で行なう事が好ましい。

本発明の密度は実質的に添加剤を含まない状態で1.400~1.490 $\text{g/cm}^3$ の範囲内にある事が必要である。フィルム内の結晶化度や緻密さは密度により代表されるが、この密度の値が本発明の範囲外にあると脆化したフィルムや熱的な寸法変化が大きくなり過ぎたフィルムが生成し実用的に問題の多いフィルムとなってしまう。

本発明における熱的な寸法変化の重要性をさらに具体的に説明する。熱膨張係数 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mm/mm}$

-12-

熱処理による表面の粗化を防止しなくてはならない。特にフィルムの乾燥、熱固定条件としては250~420 $^\circ$ の範囲で10分以内好ましくは(処理温度( $^\circ$ )) $\times$ (処理時間(分))が300~3500の値の範囲内で製膜する方法が好ましい。

さらに本発明のフィルムはヤング率として少なくとも一方向は600~4000 $\text{kg/mm}^2$ 、吸湿膨張係数として $5 \times 10^{-4} \text{ mm/mm/RH}$ (相対湿度)以下とする事によつてさらに優れた特性を付与する事ができる。

また本発明のフィルムは必要に応じて他素材との接着や密着性を向上させるためのフィルム表面の物理的な処理や化学的な処理を行なう事ができる。化学的な処理としては種々の雰囲気中でのコロナ、低温プラズマ、火炎処理などが有用である。これら処理に使用するガスとしては、酸素、窒素、アルゴン、水素、ネオン、アンモニア、水蒸気、ヘリウム、二酸化炭素、二酸化窒素、一酸化炭素、一酸化窒素、オゾン、二酸化イオウ、硫化水素など種々のガスが有効であり、特にこれらの混合ガス

-14-

が有効な場合が多い。さらに本発明のフィルムは等方的な性質を持ち、他素材の混合比が少ない場合には透明性に優れ、緻密な構造を持つているため電気的性質特に電気絶縁性にすぐれているとともに耐化学薬品性にも優れ、硫酸などの強酸やアミド系溶剤を除けば非常に安定である。

本発明のフィルムは特定のポリマ構造を持ち、一定範囲内の密度および熱による膨張と収縮がある関係式としてある範囲内の値を持つ事により特に他素材と複合して使用する際に複合材としてカールしたり、しわが入る等の平面形状の悪化を防止することができるという効果を得ることができたものである。

本発明の用途例としては、他素材との複合により使用されるフレキシブル印刷回路、コンデンサ、振動板、磁気記録媒体用のベース等を使用できるが、特に蒸着やスパッタリング、メッキ方式による金属材料との複合の場合に有用であり薄膜型の磁気記録媒体用のベースとしては最適である。

次に本発明の測定法について説明する。

-15-

以下に本発明を実施例により説明する。

実施例1～5、比較例1～3

脱水したNメチルピロリドン中で0.8モル比の2クロルpフェニレンジアミンと0.2モル比の4,4'ジアミノジフェニルエーテルを0.9モル比のテレフタル酸クロリド及び0.1モル比のイソフタル酸クロリドと30～50%の範囲で2時間攪拌した後、微粉状炭酸~~ナトリウム~~<sup>リチウム</sup>を発生塩化水素当り96モル%添加し、70%にて2時間攪拌した後7モル%相当量のアンモニア水を加えて中和を完結し、最終的にポリマ濃度10.0%、 $\eta_{inh}$  2.1、溶液粘度4500ポイズ(30%)の製膜用ドープを得た。この原液を羊毛フェルトにより濾過した後、10μ以上の異物を90%以上除去する焼結金属タイプのフィルタにより濾過した。口金を通して直径2mm、巾40mmのステンレス異面を持つドラム上へドープを1.2mm/分で連続的に流延し雰囲気温度を170%に加熱し溶媒の一部を飛散させ、ポリマ濃度40%まで濃縮した後フィルムをドラムから剥離した。このフィルムを室温の流水で清

-17-

#### 特開昭59-45124 (5)

フィルムの熱収縮率は、10mm巾、200mm長さの原フィルムを250%のオープン中へ10分間放置した後の収縮を原寸法に対し%で表わすものであり、測定前の調湿条件は、相対湿度0%の雰囲気(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、デシケータ中など)中へ48時間以上放置し脱湿したものである。

また熱膨張係数は、熱収縮や吸脱湿による影響を除くためにフィルムを一度150%まで加熱後徐々に冷却して行なつた時の80～150%の領域に於ける寸法変化から計算されるものであり熱機械分析計(TMA)などにより測定できる。

フィルムの密度は臭化リチウム-水系の密度勾配管により25%にて測定した。

フィルムのヤング率はテンシロン型の引張り試験機を使用して測定し、フィルムの表面粗度は触針式の表面粗さ計又は干渉法による顕微鏡測定により行なうことができる。

フィルムの吸湿寸法変化は調整可能なボックス内でのフィルムの寸法変化をTMAにより測定した。

-16-

たされた水浴中へ連続的に導入し残存溶媒および無機塩を抽出した後クリップ形式のテナタに入れ乾燥および熱固定を行なつた。この時に水槽中に設置されたニツプロールおよびテナタにより各々MDおよびTDに延伸を種々行ない乾燥、熱固定温度も種々変更してフィルムを採取した。本フィルムの基本構成単位は72%である。このフィルムの特性およびこのフィルム上に2μのエポキシ-ナイロン系の蒸着剤を塗布乾燥後、30μの電解銅箔を230%にてプレスした複合積層物の特性を第1表に示す。本発明範囲内のフィルムは単体としての性能および積層物としての性能として優れている事が判明した。

-18-

第 1 表

	実施例 1	2	3	4	5	比較例 1	2	3
M D 延伸倍率	1.2	1.3	1.0	1.3	1.0	1.2	1.3	1.0
T D ,	1.4	1.6	1.0	1.0	1.7	1.4	1.6	1.0
乾燥・熱固定温度	280℃(2分)	300℃(2分)	300℃(2分)	250℃(2分)	320℃(2分)	210℃(2分)	480℃(2分)	200℃(2分)
フィルム密度	1.451 g/cm <sup>3</sup>	1.462	1.459	1.446	1.470	1.389	1.470	1.385
M D 熱膨張係数	$0.7 \times 10^{-5}$ mm/mm/°C	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$0.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$	$0.9 \times 10^{-5}$
T D ,	$0.65 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$0.9 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$0.8 \times 10^{-5}$
M D 熱収縮率	5.5 %	5.0	2.5	6.0	0.3	4.5	0.9	4.2
T D ,	4.0	3.9	2.0	8.3	0.1	4.3	0.8	5.3
M D : (熱膨張係数)	$3.85 \times 10^{-5}$	$5.5 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-5}$	$0.51 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-5}$	$1.53 \times 10^{-5}$	$3.87 \times 10^{-5}$
T D : (熱収縮率)	$2.6 \times 10^{-5}$	$3.9 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$9.96 \times 10^{-5}$	$0.3 \times 10^{-5}$	$3.87 \times 10^{-5}$	$1.28 \times 10^{-5}$	$4.24 \times 10^{-5}$
M D ヤング率	1050 kg/mm <sup>2</sup>	1200	980	1250	1010	820	730	690
T D ,	1100 kg/mm <sup>2</sup>	1160	950	960	1430	800	690	710
M D 吸湿膨張係数	$1.2 \times 10^{-5}$ mm/mm/RH	$0.9 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-5}$	$0.7 \times 10^{-5}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
T D ,	$1.1 \times 10^{-5}$	$0.83 \times 10^{-5}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-5}$	$0.4 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$
Ra (Cut off 値)	0.021 μ	0.0055	0.0057	0.0025	0.0060	0.0053	0.011	0.0060
Rt (0.08 mm)	0.096 μ	0.072	0.088	0.087	0.077	0.11	0.23	0.12
銅鍍層物の特性 (40 × 40 mm)	銅鍍層を290℃にて再加熱すると平面に戻る(熱履歴後はカーブ)	左に同じ	銅鍍層を320℃に再加熱すると平面に戻る(熱履歴後はカーブ)	銅鍍層を270℃に再加熱すると殆ど平面に戻る(熱履歴後はカーブ)	銅鍍層を350℃に再加熱すると殆ど平面に戻る(熱履歴後はカーブ)	銅鍍層中にフィルムにしわが入り再加熱しても戻らない。	フィルムAの平面性。銅鍍層のフィルムは400℃までの再加熱でも戻らない。	銅鍍層中にフィルムにしわが入り再加熱しても戻らない。
最終フィルム厚み	15 μ	12	17	16	11	16	12	17

特開昭59-45124 (7)

実施例6, 7, 比較例4, 5

脱水したジメチルアセトアミド中で0.6モル比の2クロルpフェニレンジアミンと0.4モル比の4,4'ジアミノジフェニルスルホンとを1.0モル比のテレフタル酸クロリドと攪拌下に反応させ、実施例1と同様な中和を行ないポリマ濃度11.5%,  $\eta_{inh}$  2.3, 溶液粘度3100ポイズ(30°C)の製膜用ドープを得た。

実施例1と同じ流延、湿式、乾燥熱固定装置を使用し種々の条件下にフィルムを採取した。本フィルムの基本構成単位は60%である。

このフィルムにスパッタリング方式によるアルミ蒸着を行ない0.2 $\mu$ 厚みの層をフィルム上に形成させたが、フィルムとアルミ層の接着力を向上させるため蒸着中のチャンの温度は200°Cに設定した。得られたフィルム単体および積層物としての性能を第2表に示すが本発明内のフィルムがすぐれた性能を示している事が判明した。

-20-

第 2 表

	実施例6	7	比較例4	5
MD 延伸倍率	1.2	1.5	1.2	1.5
TD "	1.4	1.7	1.4	1.7
乾燥・熱固定温度	300°C(3分)	280°C(3分)	210°C(3分)	400°C(3分)
フィルム密度	1.444	1.447	1.385	1.450
MD熱膨張係数	$2.5 \times 10^{-5} \text{ mm/mm/}^\circ\text{C}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-4}$
TD "	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.0 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-4}$
MD熱収縮率	3.6%	4.1	53	0.6
TD "	3.5%	4.0	50	0.7
MD:(熱膨張係数) × (熱収縮率)	$9 \times 10^{-5}$	$8.61 \times 10^{-5}$	$12.2 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-4}$
TD:(熱膨張係数) × (熱収縮率)	$8.05 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-5}$	$11.5 \times 10^{-4}$	$1.47 \times 10^{-4}$
MD ヤング率	870 kg/mm <sup>2</sup>	980	660	600
TD "	880	930	620	590
MD 吸湿膨張係数	$1.8 \times 10^{-5} \text{ mm/mm/RH}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$9.5 \times 10^{-5}$	$8.5 \times 10^{-5}$
TD "	$1.7 \times 10^{-5}$	$0.9 \times 10^{-5}$	$9.9 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-5}$
Ra cut off値	0.0033	0.0011	0.0061	0.013
Rt (0.08mm)	0.090	0.043	0.11	0.22
積層物の特性 アルミ (40×40mm)	ほとんど平面であるが 300°Cに再加熱すると 完全に平面になる。	左に同じ	蒸着時にしわが入り、 再加熱しても戻らない。	蒸着後、アルミを外側にし てカーンし、再加熱しても 戻らない。
最終フィルム厚み	21 $\mu$	17	21	17